

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-11525

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)1月19日
 C 01 G 49/00 A-7202-4G
 51/00 B-7202-4G
 53/00 A-7202-4G
 H 01 F 1/36 7354-5E
 // C 09 K 9/00 Z-6755-4H 審査請求 未請求 発明の数 4 (全19頁)

⑮ 発明の名称 超常磁性固体微粒子

⑯ 特 願 昭62-143446

⑰ 出 願 昭62(1987)6月10日

優先権主張 ⑱ 1986年6月12日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3619746.7

㉑ 発 明 者 グンター、マイル ドイツ連邦共和国、6800、マンハイム、25、コルネリウス
 シュトラッセ、15

㉒ 発 明 者 ヴェルナー、シュテツク ドイツ連邦共和国、6700、ルートヴィヒス ハーフエン、
 アウエルシュトラッセ、4

㉓ 出 願 人 バスフ アクチエンゲ ドイツ連邦共和国、6700、ルードウィツヒスハーフェン、
 ゼルシャフト、
 カール・ボツシュ・ストラッセ、38

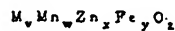
㉔ 代 理 人 弁理士 田代 桑治

明 細 書

1 発明の名称 超常磁性固体微粒子

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 I ;



(式中の変数は

M : Co および / または Ni

v, w : 0 ~ 0.998

x : 0.001 ~ 0.998

y : 2.001 ~ 2.998

z : 3.001 ~ 4

v+w+x : 0.002 ~ 0.999

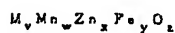
v+w+x+y : 3

v ≠ 0 : w = 0 のとき

w ≠ 0 : v = 0 のとき

を表わす)に相当する超常磁性微粒子。

(2) 界面活性剤により被覆した一般式 I ;



(式中の変数は

M : Co および / または Ni

v, w : 0 ~ 0.998

x : 0.001 ~ 0.998

y : 2.001 ~ 2.998

(1) z : 3.001 ~ 4

v+w+x : 0.002 ~ 0.999

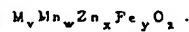
v+w+x+y : 3

v ≠ 0 : w = 0 のとき

w ≠ 0 : v = 0 のとき

を表わす)に相当する超常磁性固体微粒子 I を被
 媒体中にコロイド状に分散して含む極性および無
 極性超常磁性液体。

(3) アニオン界面活性剤により被覆した一般式 I ;



(1)

(式中の変数は

M : Co および / または Ni

v, w : 0 ~ 0.998

x : 0.001 ~ 0.998

y : 2.001 ~ 2.998

$$z: 3.001 \sim 4$$

$$v+w+x: 0.002 \sim 0.999$$

$$v+w+x+y: 3$$

$$v \neq 0: w = 0 \text{ のとき}$$

$$w \neq 0: v = 0 \text{ のとき}$$

を要する)に相当する超常磁性固体微粒子1を無極性液媒体中に分散して含む特許請求の範囲第2項に記載の無極性超常磁性液体。

(4) 酸性リン酸エステルにより被覆した特許請求の範囲第1項に記載の超常磁性固体微粒子1を極性媒体中にコロイド状に分散して含む特許請求の範囲第2項に記載の極性超常磁性液体。

(5) 微粒子の化学組成に一致する金属塩の水溶液から塩基による微粒子の沈殿、フニオン活性剤による微粒子の被覆、および微粒子の無極性液体中への転移により超常磁性固体微粒子と無極性液体から無極性超常磁性液体を製造する方法であつて、

a) 水性媒体中の存在する被覆微粒子をメタノールにより凝集させ、分別し、そして無極性液体中に再分散させること、および/または

a') 被覆した超常磁性固体微粒子を、110と250℃の間で沸騰する極性液体1に転移させること、および

b) その結果生ずる分散液から水を蒸留により除いた後に、極性液体1より高い温度で沸騰する極性液体2を分散液に加え、その後液体1を分散液から除去すること、

を特徴とする極性超常磁性液体を製造する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な超常磁性微粒子に関する。その微粒子は次の一般式に相当するものである。



上式中の変数には次の条件が当てはまる。

$$M: Co \text{ および/または } Ni$$

$$v, w: 0 \sim 0.998$$

$$x: 0.001 \sim 0.998$$

$$y: 2.001 \sim 2.998$$

$$z: 3.001 \sim 4$$

$$v+w+x: 0.002 \sim 0.999$$

$$v+w+x+y: 3$$

b) 既に任意の方法により無極性液媒体中に分散されている被覆微粒子をメタノールにより凝集させ、分別し、そして無極性液体中に再分散させること、

を特徴とする前記の無極性超常磁性液体の製造方法。

(6) 変形工程bを2回または多数回反復すること、を特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の方法。

(7) 得られる分散液をまず塩基水溶液により、その後水で洗つて、洗いが中性に反応しかつ陰イオンがその中に検出されなくなるまで続けることを特徴とする特許請求の範囲第5項または第6項に記載の方法。

(8) 微粒子の化学組成に一致する金属塩の水溶液から塩基による微粒子の沈殿、酸性リン酸エステルによる微粒子の被覆、および微粒子の水性媒体から、水より高い温度で沸騰する無極性液体中への転移により超常磁性固体微粒子と極性液媒体から極性超常磁性液体を製造する方法であつて、その際

$$v \neq 0: w = 0 \text{ のとき}$$

$$w \neq 0: v = 0 \text{ のとき}$$

そのほか本発明は極性および無極性超常磁性液体に関する。それらの液体は界面活性剤により被覆した超常磁性微粒子1を液媒体中にコロイド状に分散して含むものである。

さらに本発明はフニオン界面活性剤により被覆した超常磁性固体微粒子と無極性液媒体から無極性超常磁性液体を製造するための新規な改良方法に関する。

さらにまた本発明は酸性リン酸エステルにより被覆した超常磁性固体微粒子と極性媒体から極性超常磁性液体を製造するための新規な改良方法に関する。

超常磁性とは強磁性または常磁性固体粒子の理想的な軟磁性作用を意味する。そのような作用は、固体微粒子の磁気エネルギー $K \times V$ (K = 異方性定数、 V = 微粒子の体積) がますます小さくなり、そしていつか熱エネルギー $k \times T$ (k = ボルツマン定数、 T = ケルビン絶対温度) の大きさのオー

ターに到達し、従つて永久双極子がもはや存在しなくなるときに、発生する。立方晶系のフェライト（亜鉄酸塩、この化合物の部類に不発明の固体微粒子1が属する）には、そこから前記の作用が起る臨界的な最大粒子直径が約5～15 nmの範囲に存在する（C.P.Bean and J.D.Livingston, "Superparamagnetism", Journal of Applied Physics, Supplement to Volume 30, No. 4, pp. 1205～1296, 1959 参照）。この臨界的な粒子直径は立方晶系フェライトの場合に（このフェライトが単分散系の、かなり細孔のない球形の粒子として存在するという仮定の下に）Brunauer, Emmet および Teller の方法により測定される BET 表面積の40～130 m²/g にだいたい対応する（R.Brédicka, Grundlagen der Physikalischen Chemie, 7. Auflage, VEB-Verlag, Berlin, 1968, pp. 546～549 参照）。

超常磁性液体は界面活性剤により安定化された超常磁性微粒子の極性または無極性液媒体中のコロイド分散液である。一般に界面活性剤は超常磁性固体微粒子の表面を主として単分子層の形で被

ることを表現しており、これに反して「無極性」なる概念は当該液体および液媒体がそのような相互作用を持たないことを示す。

下記においては、簡潔のために、無極性液媒体に基づく超常磁性液体を「無極性超常磁性液体」と呼び、また極性液媒体に基づくものを「極性超常磁性液体」と称する。

本発明の範囲において凝集され沈降する磁性固体微粒子を「沈降性固体微粒子」の概念の下に統括する。

米国特許第 3,843,540 号より、超常磁性固体微粒子と無極性液媒体から超常磁性液体を製造する方法が知られている。この方法では微粒子の化学組成に相当する金属塩水溶液から塩基により微粒子を沈殿させ、界面活性剤により被覆し、無極性液体中に転移させ、それからアセトンにより凝集させ、分離してアセトンで洗い、それから無極性液体に再分散する。

この既知の方法は微粒子の極性または無極性液媒体中の分散液からメタノールによる微粒子の凝

集し、従つて重力場、磁場および/または電場における超常磁性固体微粒子の沈降を防げる。

元来の固体微粒子の超常磁性は界面活性剤層によつてもまた被覆した微粒子の液媒体中のコロイド状分散液によつても妨害されないで、コロイド状分散液は超常磁性作用を示す。言いかえれば、これらコロイド状分散液は全体的に可逆的磁化および消磁作用をヒステリシスなしに示す。

本発明の範囲において「液媒体」という概念は界面活性剤により被覆した超常磁性微粒子のコロイド状分散液の液体の分子分散的に互いに混合された成分を言い表わしており、その際一般にそのような液媒体は1種または数種の極性または無極性の液体、例えば水、炭化水素または油類を含みかつさらにまた分子分散的に溶解した添加物、例えば酸、塩基、塩、ガスまたは界面活性剤をとも含むことができる。それに関して「極性」という概念は、当該液体および液媒体が互いにまたは添加物と双極子-双極子、双極子-イオンおよび/またはイオン-イオン相互作用を持つことができ

るまたは無極性液媒体に基づく分散液の塩基と水による洗浄を包含していない。

米国特許第 4,430,239 号より超常磁性磁鉄酸微粒子と極性液媒体から超常磁性液体を製造する方法が知られている。この方法では金属塩水溶液から塩基により微粒子を沈殿させ、水中に分散させ、酸性リン酸エステルにより被覆し、アセトンにより凝集させ、分離し、その後極性液体の中に再分散する。

この公知の方法は超常磁性固体微粒子1の使用ならびに超常磁性液体の極性液媒体の主成分、すなわち極性液体2よりも低い温度で沸騰する極性液体1の使用を包含していない。

これらの公知の方法は凝集性固体微粒子に許容されない成分を有する無極性または極性超常磁性液体を産出するので、その結果前記液体の飽和磁化 M_s が出発原料の数量から期待し得る値より低いという欠点を示す。その上そのような超常磁性液体は不十分な安定性を示す。すなわち、それらの液体においてさらに沈降性微粒子の形成に導くと

いう不可逆作用が起り、それによりそのような超常磁性液体の応用範囲が全く解消されないまでもかなり制限される。たしかに沈降性固体粒子の形成は僅かな範囲で、超常磁性固体粒子の被覆のために必要な量を超える過剰の界面活性剤を使用することにより抑制することができるが、しかしその場合周知のように(米国特許第3,843,540号参照)超常磁性液体の粘度は好ましがらぬほど上昇する。

米国特許第3,351,413号より知られていることは、立方晶系フェライトと γ - Fe_2O_3 ならびにすべて適当な方法で粉砕することのできるその他の任意の個体磁性材料のほか、立方晶系のマンガン-亜鉛-フェライトもまた一般に超常磁性固体微粒子および超常磁性液体の製造に適することである。その特許明細書にはただし、いかなる組成、粒子の大きさおよび飽和磁化を適当なマンガン-亜鉛-フェライトが示さなければならぬかを記載していない。

米国特許第4,430,239号によれば磁性超常磁性

らになる。その誤次の一般式Ⅱの組成において、



(上式中の変数は次の意味を有する。

M¹: Co, Ni または Mn

w: 0.4 ~ 0.5

x: 0.5 ~ 0.6

w+x: 1)

それぞれ飽和磁化 M_s は最大値に達する。

既知の組成の超常磁性フェライトはしかしそれらの飽和磁化 M_s が比較的低いという欠点を示している。これに対応して高い飽和磁化 M_s の超常磁性液体を製造するためにはそのつと多量のフェライトを使用しなければならない。その場合に当該超常磁性液体はその必然的に高い固形分含量のために好ましくない極高粘度でありかつしば不安定であるので、多くの使用目的に対して限られた条件でのみ適用される。

本発明の課題は、改良された応用技術的書性を有する新規な超常磁性固体微粒子および液体、並びにそのような超常磁性液体を製造するための改

液体の製造のために磁鉄鉱の他にフェライトも考慮されている。ただしこれらのフェライトがいかなる組成を有すべきかについては記載されていない。

しかし在来の方法では超常磁性液体の製造のために超常磁性の磁鉄鉱または γ -フェライトあるいはこれらの両者の立方晶系フェライトからの超常磁性混晶が用いられている(米国特許第3,843,540号参照)。その場合一般に知られていることは、飽和磁化 M_s は混晶の形成により純フェライトよりも僅かながら向上され得るということである。

R.S.Tebble and D.J.Craik, "Magnetic Materials", Wiley-Interscience, London, pp. 252 ~ 270, 1969 により非超常磁性磁鉄鉱、 MnFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 および NiFe_2O_4 の固体微粒子の飽和磁化 M_s が知られている(特に第256頁、第7.2図参照)そのほか特に第266頁、第7.10図より、そのような立方晶系フェライトの飽和磁化がマンガン、コバルトまたはニッケルイオンの一部を亜鉛イオンにより置換することにより高められることが明

良方法を発見することであつた。

それ故に初めに定義した超常磁性固体微粒子Iが発見されたのである。

そのほか、界面活性剤で被覆した超常磁性固体微粒子Iを液媒体の中にコロイド状に分散して含む超常磁性液体が発見された。

さらにまた、超常磁性固体微粒子と無磁性液媒体から無磁性超常磁性液体を製造する方法が発見された。この方法では微粒子の組成に相当する金属塩水溶液から塩基により微粒子を沈殿させ、フニオン界面活性剤により被覆してから無磁性液体中に転移させるが、この方法の特徴は次の工程にある。

(a)水性媒体中に存在する被覆微粒子をメタノールにより凝集させ、分別し、そして無磁性液体中に再分散させること、

および/または

(b)既に任意の方法により無磁性液媒体中に分散されている被覆微粒子をメタノールにより凝集させ、分離し、そして無磁性媒体中に再分散させる

こと。

本発明の方法の特に好ましい実施態様においては工程bが2回または多数回反復される。

他の一つの好ましい実施態様においては、本発明の方法で得られる分散液をまず塩基水溶液により、その後水で洗つて、洗いが中性に反応しかつ陰イオンがその中に検出されなくなるまで洗ける。

そのほかに、超常磁性固体微粒子と磁性液媒体から磁性超常磁性液体を製造する方法が発見された。この方法では微粒子の化学組成に一致する金属塩水溶液から塩基により微粒子を沈殿させ、酸性リン酸エステルにより微粒子を被覆し、そして水性媒体から、水より高い温度で沸騰する無磁性液体中へ転移させるが、その際この方法の特徴は次の工程にある。

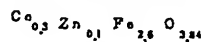
- a') 被覆した超常磁性固体微粒子を、 110° と 250° の間で沸騰する磁性液体1に転移させること、および
b') その結果生ずる分散液に、水を分離した後

コバルト-ニッケル-マンガン-亜鉛-鉄-フェライト 1g

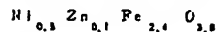
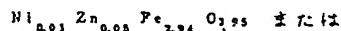
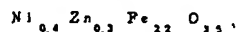
と呼ばれる。

本発明の超常磁性固体微粒子1であつて、その組成が $w=0$ の条件に当てはまるものの例を次にあげる。

1a) 超常磁性立方晶系コバルト-亜鉛-鉄フェライト、例えば、

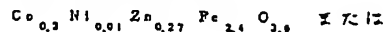
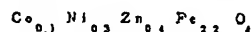


1b) 超常磁性立方晶系ニッケル-亜鉛-鉄フェライト、例えば、



および

1c) 超常磁性立方晶系コバルト-ニッケル-亜鉛-鉄フェライト、例えば、



に、磁性液体1より高い温度で沸騰する磁性液体2を分散液に加え、その磁性液体1を分散液から除去すること。

本発明の超常磁性固体微粒子はその上位の化合物分類の立方晶系フェライトに属する。従つてそれらは超常磁性改良立方晶系フェライトとして、また特に超常磁性改質立方晶系亜鉛-鉄-フェライトと見なされている。これらの飽和磁化 M_s は改質により、すなわちコバルト、ニッケル、および/またはマンガンイオンをフェライト格子の中に組み込むことにより、高められている。本発明の超常磁性固体微粒子1はそれ故それぞれ立方晶系の、

コバルト-亜鉛-鉄-フェライト 1a、

ニッケル-亜鉛-鉄-フェライト 1b、

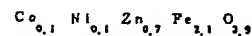
コバルト-ニッケル-亜鉛-鉄-フェライト 1c、

マンガン-亜鉛-鉄-フェライト 1d、

コバルト-マンガン-亜鉛-鉄-フェライト 1e、

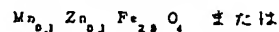
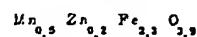
ニッケル-マンガン-亜鉛-鉄-フェライト 1f

および



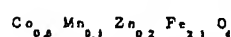
本発明の超常磁性固体微粒子1であつて、その組成が $v=0$ の条件に当てはまるものの例を次にあげる。

1d) 超常磁性立方晶系マンガン-亜鉛-鉄フェライト、例えば、



本発明の超常磁性固体微粒子1であつて、その組成が $v \approx 0$ かつ $w \approx 0$ の条件に当てはまるもの(後の条件は特許請求の範囲第1項の変数についての条件から生ずる)の例を次にあげる。

1e) 超常磁性立方晶系コバルト-マンガン-亜鉛-鉄フェライト、例えば、



1f) 超常磁性立方晶系ニッケル-マンガン-亜鉛-鉄フェライト、例えば、

$$\text{Ni}_{0.3} \text{Mn}_{0.1} \text{Zn}_{0.1} \text{Fe}_{2.3} \text{O}_{4.8} \text{ または}$$

$$\text{Ni}_{0.01} \text{Mn}_{0.01} \text{Zn}_{0.2} \text{Fe}_{2.78} \text{O}_4$$

および

1g) 超常磁性立方晶系コバルト-ニッケル-マンガン-亜鉛-鉄フェライト、例えば

$$\text{Co}_{0.1} \text{Ni}_{0.15} \text{Mn}_{0.2} \text{Zn}_{0.1} \text{Fe}_{2.45} \text{O}_{3.9}$$

$$\text{Co}_{0.01} \text{Ni}_{0.22} \text{Mn}_{0.01} \text{Zn}_{0.002} \text{Fe}_{2.938} \text{O}_4$$

$$\text{Co}_{0.34} \text{Ni}_{0.2} \text{Mn}_{0.31} \text{Zn}_{0.1} \text{Fe}_{2.05} \text{O}_{3.72}$$

これらの本発明による超常磁性固体微粒子1〜1gのうち、超常磁性立方晶系コバルト-マンガン-亜鉛-鉄フェライト1。および超常磁性立方晶系ニッケル-マンガン-亜鉛-鉄フェライト1が特に好んで選ばれる。

固体微粒子1の粒子の大きさはBETによる内部表面積の40〜130、好ましくは50〜120、そして特に60〜110 m^2/g に相当する。

160 kA/m の強さの磁場内で固体微粒子1は60 mTm/g 以上の飽和磁化 M_s を示す。

本発明の超常磁性固体微粒子1は任意の適当な方法、例えば、より大きな、相当する組成の非超

本発明の超常磁性液体中の超常磁性成分として適している。

本発明の超常磁性液体は界面活性剤により被覆した本発明の超常磁性固体微粒子1を液体媒体中にコロイド状に分散して含んでいる。

この液体媒体については極性ならびに無極性の媒体が重なり、その際極性媒体は主として極性液体を、そして無極性媒体は主として無極性液体を含む。

適当な極性液体の一つは水である。

水よりも高い温度で沸騰する適当な極性液体の例は、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルまたはジエチレングリコールモノメチルエーテルのようなエーテル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルカンモノカルボン酸の $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキルエステル、例えば、酢酸ヘキシルエステル、酢酸シクロヘキシルエステル、プロピオン酸ベンチルエステル、酪酸エチルエステル、ヘンタンカルボン酸メチルエステル、ペンタンカルボン酸エチルエステルまたはヘキサカルボン酸メ

常磁性固体微粒子の分散により得ることができる。しかしその製造は、コバルト、ニッケルおよび/またはマンガンの塩ならびに亜鉛と鉄の塩が相当する割合とモル比で存在する水溶液から、ほぼ化学量論量に塩基水溶液（例えば、か性ソーダ）の添加による速やかな沈殿により行なわれると有利である。その際沈殿は不活性ガスの下に実施されるのが通例である。沈殿の前の水溶液中における2価の鉄の含量の全鉄含量に対する比率 q が、 $q = 0.01 \sim 0.9$ 、好ましくは $0.15 \sim 0.6$ 、そして特に $0.2 \sim 0.5$ 、であると有利である。

沈殿の後、固体微粒子1と水媒体とから成る反応混合物においてpHは慣用かつ公知の方法で10〜12好ましくは11に調整される。その後反応混合物を室温にある一定時間放置する。それから反応混合物を中和する。その後、固体微粒子を慣用かつ公知の方法で分離し、後洗いし、そして乾燥させる。

固体微粒子1は磁気トナーおよびインキの成分として使われて通している。しかしとりわけそれは

ナルエステルなど、あるいは $\text{C}_1 \sim \text{C}_7$ アルカンジカルボン酸の $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ ジアルキルエステル、例えば、マロン酸ジヘキシルエステル、こはく酸ジヘキシルエステル、グルタル酸ジベンチルエステル、アジピン酸 n -ブチルエステル、ピメリン酸 n -ブチルエステル、ヘキサジカルボン酸ジ- n -プロピルエステルまたはアゼライン酸ジエチルエステル（ヘプタンジカルボン酸ジエチルエステル）などである。この種の極性液体は110と250℃の間で沸騰する。これらは極性液体1として考慮される。酢酸ヘキシルエステルと酢酸シクロヘキシルエステルとが有利である。

前記の極性液体より高い温度で沸騰する、さらに適当な極性液体の例はアルカンジカルボン酸の高級ジアルキルエステル、例えば、アジピン酸ジノニルエステル、アジピン酸ジデシルエステルまたはアジピン酸ジイソデシルエステル、ヘキサジカルボン酸ジ- n -オクチルエステル、アゼライン酸ジ(2-エチルヘキシル)-エステルまたはアゼライン酸ジ- n -オクニルエステルなど、フタ

ル酸、イソフタル酸またはテレフタル酸の高級ジアルキルエステル、例えば、フタル酸ジノニルエステル、フタル酸ジデシルエステル、フタル酸ジイソデシルエステル、フタル酸ウンデシルエステル、イソフタル酸ジイソデシルエステルまたはテレフタル酸ジ-(2-エチルヘキシル)エステルなど、トリメリット酸の高級トリアルキルエステル、例えば、トリメリット酸トリ-n-オクチルエステルまたはフタル酸のアルキルベンジルエステル、例えば、フタル酸n-オクチル-ベンジルエステルなどである。この種の極性液体は一般に250℃より上の温度で沸騰する。それらは極性液体2として考慮される。フタル酸ジイソデシルエステル、アジピン酸ジノニルエステルおよびアジピン酸ジイソデシルエステルが有利である。

適当な無極性液体の例は脂肪族炭化水素、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、シクロペンタン、アルキルシクロペンタン、シクロヘキサン、アルキルシクロヘキサンまたは沸点範囲20~160℃の石油エーテルなど、芳香族炭化水

素、例えば、ベンゾールまたはトルオール、あるいはハロゲン化脂肪族炭化水素、例えば、メチレンクロリド、クロロホルム、ジクロルジフルオルメタンまたはジクロルテトラフルオルエタンなどである。これらのうち石油エーテルが特に有利である。

その他の適当な無極性液体の例は鉱油、シリコン油およびフッ素化エーテル、フッ素化脂肪族炭化水素、モノおよび/またはジカルボン酸のアルキルエステル、水素化ポリ-α-オレフィン、ポリイソブチレン、アルキル芳香族化合物、水素化ポリ-α-オレフィンとアルキル芳香族化合物などに基づく油類、またはこれらの油類の混合物に基づく油などである。そこで水素化ポリ-α-オレフィンおよび/またはアルキル芳香族化合物に基づく油ならびにポリイソブチレンに基づく油および脂肪族鉱油が特に有利である。

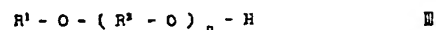
適当な油の粘度は一般に例えば20℃において2~1000 mPa・s および/または例えば40℃において1~300 mPa・s にある。それらの油の80℃における

蒸発速度は 10^{-3} 、好ましくは 10^{-7} そして特に 10^{-8} g/cm²・s⁻¹ 以下である。それらの油はしばしば20℃において0.7~0.9 g/cm³ の密度を示す。それらの油の沸点範囲は常圧において好ましくは200~600℃、0.01~0.3 ミリバールにおける沸点範囲も100~300℃にある。

固体被粒子1の被覆のためにはとりわけ水溶性のカチオンおよびアニオン界面活性剤または電気的に中性の界面活性剤、例えば、エチレンオキシド-プロピレン-オキシドブロック重合体が考慮の対象になる。好んで選ばれるものはアニオン界面活性剤である。

適当なアニオン界面活性剤の例は従つてアルキルスルホナートおよびその塩であり、例えばナトリウムエイコサニルスルホナートまたはカリウムパーフルオルオクタデシルスルホナート、脂肪アルコールエーテルスルファートおよびその塩、例えばナトリウム-3,6-ジオキサオクタデシルスルファートおよびその塩、例えばナトリウム-3,6-ジオキサオクタデシルスルファート、脂

肪アルコールリン酸モノエステルおよびそのモノおよびジアルカリ塩、例えばナトリウムおよびジナトリウムオクタデシルホスファート、2-エチルヘキシルホスファート、ジ-n-オクチルホスファートまたはオレイルホスファート、次の一般式Ⅲのアルコキシ化アルコールのリン酸モノおよびジエステル



(上式中 R^1 は C_8-C_{18} アルキル残基または $C_{10}-C_{20}$ フリールアルキル残基、 R^2 は C_2-C_4 アルカンジール残基および p は1~15の数を表わす)、例えばエトキシ化n-オクチルアルコール、エトキシ化ノニルアルコール、エトキシ化デシルアルコール、エトキシ化ペンタデシルアルコール、プロポキシ化オクタデシルアルコール、エトキシ化ω-フェニルノニルアルコール、エトキシ化2-エチルヘキサノール、プロポキシ化2-エチルヘキサノール、エトキシ化7-(p-ベンチルフェニル)-ヘプチルアルコールまたはエトキシ化ω-フェニル-デシルアルコールな

どのリン酸モノおよびジエステルまたはそれらのエステルの混合物、または長鎖の、一塩基性または多塩基性オレフィン系不飽和脂肪酸でアルケニル残基に16~25炭素原子を有するものおよびそのアルカリまたはアンモニウム塩、例えばオレイン酸またはオレイン酸ナトリウムまたはオレイン酸アンモニウムなどである。

好んで選ばれるものはオレイン酸とその塩ならびに一般式Ⅱのアルコキシル化アルコールのリン酸モノおよびジエステル（前記式中の R^1 は C_{12} ~ C_{17} アリール残基、 R^2 はエチレン残基をおよび p は1~5の数を表わす）であり、そのうちオレイン酸ナトリウムとエトキシル化（ $p=3\sim5$ ） ω -フェニルノニルアルコールのリン酸モノエステルが特に好まれる。

本発明の磁性および無磁性超常磁性液体の製造は技術の現状から公知の方法に従って適当に行われることができる。

しかし、本発明の無磁性超常磁性液体が本発明の無磁性超常磁性液体を製造する方法によつて得

られるとき、また本発明の磁性超常磁性液体が本発明の磁性超常磁性液体を製造する方法により得られるとき、特別の利益がある。

本発明の無磁性超常磁性液体を製造する方法はしかしながら固体微粒子1を含有する本発明の超常磁性液体に対するものであるのみならず、他の超常磁性固体微粒子を含有する無磁性超常磁性液体の合成に際しても多大の成果をもつて適用される。

従つてこの本発明の方法は、常磁性または強磁性固体が水性媒体中でその水溶性塩から塩基により沈殿させられることにより5~15 nmの粒子の大ききでコロイド状に分散された形に製造され、そしてその製造の後に水性媒体に対して安定である限り、すべての常磁性または強磁性固体に適用することができる。

その他の適当な固体の例はとりわけ立方晶系フェライト、例えば、磁鉄鉱、 γ -フェライト、マンガニウム-鉄-フェライト、コバルト-鉄-フェライト、ニッケル-鉄-フェライト、亜鉛-鉄-フ

ェライトまたは磁鉄鉱と γ -フェライトの混晶などである。

本発明に適当な無磁性液体の例は前記に述べられたが、それらのうち石油エーテル、水素化ポリ- α -オレフィンおよび/またはアルキル芳香族化合物に基づく油、ならびにポリイソブチレンに基づく油および脂肪酸鉱油が特に有利である。

本発明に適当なアニオン界面活性剤の例は前記に述べられたものであるが、それらのうちオレイン酸とその塩が特に有利である。

本発明の方法は製造技術としては特殊なところ、すなわちその実施について特殊性はなく、またもともとそのため開発されたおよび適合された装置も必要でないし、そして個々の工程は（それぞれ自身明らかなように）公知の化学的操作方法に基づいている。

本発明の方法はアニオン界面活性剤により被覆した超常磁性固体微粒子のコロイド状水性分散液の製造から出発する。

一般にこれは相応した組成の塩混合物の水溶液

からはば化学量論量の塩基水溶液、例えばカセイソーダ液により不活性ガスの下で超常磁性固体微粒子を速やかに沈殿させることにより起る。その際固体微粒子の大ききは塩濃度および塩基濃度、沈殿温度と沈殿速度、ならびに沈殿の前の水溶液中における2価の鉄の含量の全鉄含量に対する比率 η などの変動により望みのように調整することができる。普通一般に沈殿の後の固体微粒子と水性媒体とから成る反応混合物中に10~12の、好ましくは11のpHが調整される。その後反応混合物をある時間、通常15~60分間、室温に放置する。その後反応混合物は一概に中和される。固体微粒子は今度は適当な方法で、例えば磁場内における沈降によりまたは浮遊により、分離され、そしてかなり電解質を含まないように洗われる。その後微粒子またはその水中懸濁液に1種または数種のアニオン界面活性剤、例えばオレイン酸ナトリウムの水溶液を加える。その際通常過剰の界面活性剤を使用する。すなわち、普通ならは超常磁性固体微粒子を単分子層で被覆するために必要

な量を越える界面活性剤を使用する。かくして得られた、被覆した微粒子と水性媒体から成るコロイド分散液を10～12、好ましくは11のpHに調整してから、比較的長い時間、通常15分～3時間70～100℃の温度に攪拌しながら加熱し、その後場合によつては中和する。

これらの製造工程は通常全体として空気酸素を排除して行われる。

水性媒体中に存在する被覆した微粒子は分度には本発明の製造工程においてメタノールの添加により凝集させられる。その際メタノールの容量は水性媒体の容量に大体において相当する。もし水性媒体の容量に関して、ある程度過剰にメタノールを使用すると有利である。

凝集した被覆微粒子は、主として水とメタノールを含む無極性液媒体から、公知の方法で、例えば遠心分離および/または磁場内の沈降により、分離され、場合によつては新鮮なメタノールにより洗浄され、および/または乾燥される。その後微粒子は無極性液体中に再分散されるが、その際本

性媒体中に存在する被覆微粒子の無極性液媒体中への転移が周知のように無極性液体の添加、結果として生ずる極性および無極性液混合媒体の混合および相分離により行われ、その後で本発明の製造工程が必ず2回または多数回実施される。

このようにして得られた、被覆微粒子と無極性液媒体から成る分散液はまずカセイソーダ、カセイカリまたはアンモニア水により、そしてその後水により、洗水が中性に反応しそしてその中に陰イオンがもはや検出されなくなる（すなわち、問題の陰イオンについての慣用かつ公知の検出反応が陰性になる）まで洗い続けられる。

その際塩基ならびに水による洗浄は連続的にこれに適した装置の中で、例えば抽出塔または回流抽出器の中で、または不連続的に、例えば分別漏斗または攪拌機付き容器内で実施される。各洗浄工程の後に相分離が行われることは自明のことである。洗浄が不連続的に行われる場合には、塩基水溶液と水をその都度一度に多量を使用しないで、その都度少量ずつ数回に分けて加えることが有利

発明によれば微粒子をまず石油エーテルのような、本発明により使用される油よりも低い温度で沸騰する無極性液体中に再分散すると有利である。

無極性液媒体中に再分散された被覆微粒子は今度は本発明の製造工程において新たにメタノールにより凝集させられるが、その際メタノールの容量は無極性液媒体の容量に大体において相当する。もし無極性液媒体の容量に関して過剰のメタノールが使用されると有利である。

凝集させられた被覆微粒子は無極性液媒体から分離され、場合によつて新鮮なメタノールで洗浄され、および/または乾燥され、その後無極性液体中に再分散される。その際本発明によれば、凝集された被覆微粒子を石油エーテルのような低い温度で沸騰する無極性液体中に再分散すると有利である。その際無極性液体の容量は大体において初めの無極性液媒体の容量に相当する。

本発明の製造工程は2回または多数回実施されることができる。

本発明の製造工程が行われない場合には、水である。

本発明の方法の範囲内では、工程aとbの両方が実施されない場合に塩基水溶液と水とによる洗浄は必須である。

このようにして得られた超常磁性液体は、これが必要であると認められる場合には、なお適当な方法で乾燥させることができる。この場合に、例えば、水と共沸混合物を作る化合物を加えた後に無極性液媒体から水を共沸蒸留することが考慮される。

本発明の方法に従つて製造された、被覆した超常磁性固体微粒子と無極性液媒体より成る分散液から微粒子を他の無極性液媒体の中へ転移させることができる。これは例えば、本発明の製造工程において凝集析出した被覆微粒子を凝集の前に使用された無極性液体の他の無極性液体の中に再分散することによつて可能になる。その際第2の無極性液体の量を、所望の微粒子含有量を有する超常磁性液体が結果として得られるように選ぶことができる。しかし第2の無極性液体を本発明の

方法に従つて得られた超常磁性液体に添加することが好ましい。その際、もし第2の無極性液体が超常磁性液体の無極性液体の主成分をなすものよりもはるかに高い温度で沸騰する液体であるならば、それは有利である。そしてその際第2の無極性液体の量は、その混合媒体からより低い沸点の液体を蒸発除去した後に新しい分散液が所望の微粒子含有量を示すように選ばれる。より低い沸点の無極性液体として考慮されるのはまず第1に石油エーテルである。適当な高沸点の無極性液体の例は前記の油類である。

本発明の極性超常磁性液体の製造方法は同様に固体微粒子1に基づく本発明の極性超常磁性液体の製造に制限されないばかりか、それは周知の、前述の固体微粒子2に基づく極性超常磁性液体の製造にも役立つことができる。その際本発明の極性超常磁性液体の製造における方法は特に有利であることを示す。

本発明に適当な酸性リン酸エステルの例は前述のリン酸モノおよびジエステルであるが、そのう

法において述べたような被覆微粒子の水性分散液の製造が行われるが、ただ例えばオレイン酸の代りに酸性リン酸エステルが被覆のために使用される。

この方法と異なつて、今度は酸性リン酸エステルにより被覆した固体微粒子1の水性分散液に製造工程において極性液体1が添加され、その際極性液体の容量は水性媒体の容量にほぼ相当する。

しかし、まず固体微粒子を調製し、単離させてから、水、酸性リン酸エステルおよび極性液体1から成る混合物の中に再分散させることもまた可能である。

次に攪拌しながら分散液の温度を160～180℃に高め、そしてその中に含まれた水を蒸留除去する。その後水を含まない分散液をある一定の時間例えば30分間、160～180℃で後攪拌する。

冷却の後、その極性液体1中の被覆微粒子1から成る分散液に製造工程において所望量の極性液体2を加える。その後液体1を真空蒸留して除くと、その結果極性超常磁性液体が得られる。

ちエトキシ化($p=3\sim5$) ω -フェニルノニルアルコールのリン酸モノエステルが特に有利である。

本発明に適当な極性液体1の例は前述の極性液体であつて、110と250℃の間で沸騰するものである。それらの中で酢酸ヘキシルエステルまたは酢酸シクロヘキシルエステルが特に有利である。

本発明に適当な極性液体2の例は前述の極性液体であつて、250℃以上の温度で沸騰するものである。その場合に特に有利であるものはフタル酸ジイソデシルエステル、アジピン酸ジノニルエステルおよびアジピン酸ジイソデシルエステルである。

この方法もまた方法上の特殊性、すなわちその実施についてなんらの特殊性がなく、また特別そのために開発されたおよび適合された装置も必要でないし、そして個々の工程は(それぞれ自身明らかなように)公知の化学的操作方法に基づいている。

この場合にも前に無極性超常磁性液体の製造方

この方法を不活性ガスの下で実施すると有利である。

さらにまた本発明の両方法は他の製造工程を包含することができる。例えば、本発明の製造工程の後に被覆微粒子と液媒体より成るその当面の分散液から沈降性の固体微粒子を遠心分離および/または磁場における沈降により分離すると、それは有利であることを証明することができる。その場合一般に遠心分離の方がまさっている。

本発明の方法の範囲において遠心分離はそれ自体行われる必要はないのであるが、それでも本発明がそれによつて傑出している利点を裏づけるために著るしく通しているのも、やはり実施されている。遠心分離に際して分散液から沈降性固体微粒子が取り去られるので、高い割合に沈降性固体微粒子を含有する分散液の飽和磁化 M_s は低い割合にそのような微粒子を含有する比較し得る分散液の飽和磁化 M_s に比較して低下する。それ故当該分散液の調製に際して異なつたいろいろな方法によつて進みが、同じ原料の同じ量から出発するなら

ば、当該分散液のすなわち、超常磁性液体の異なった飽和磁化 M_s はいろいろな方法の成果の直接の尺度になる。

本発明の方法は技術の現状に比較して多数の利点を示す。その助けにより無磁性および磁性の超常磁性液体が簡単にかつ正確に再現できる方法で製造される。そのようにして製造された超常磁性液体は、技術の現状の方法によつて製造されたものに比較して明白に高い飽和磁化 M_s 、より高い安定度およびより低い粘度を示す。その上固体微粒子1に基づく本発明の無磁性および磁性の超常磁性液体にとつて、もしそれらが本発明の方法に従つて製造されているならば、飽和磁化 M_s 、安定度および粘度に関してさらに付加される利点を生ずる。

全体として、公知の超常磁性固体微粒子を基にして本発明の方法に従つて製造された磁性および無磁性の超常磁性液体ならびに固体微粒子1に基づく本発明の磁性および無磁性超常磁性液体として特に固体微粒子1を基にして本発明の方法に従

れた超常磁性液体の場合には、飽和磁化 M_s はそれぞれ適用された製造方法の成果について直接の尺度であつた。

そのほかなお若干の場合に界面活性剤により破壊した超常磁性固体微粒子の収率を多く、遠心分離して除いた沈降性固体微粒子の重量を正確にはかつてから決定した。その場合理論収量を100%とした。

単離されてから乾燥された超常磁性固体微粒子の内部表面積(m^2/g)をBET法に従つて測定した。内部表面積は粒子の大きさの尺度として役立つ。

磁性および無磁性超常磁性液体の安定度は次のようにして確かめられた。

超常磁性液体を高さ140mmと直径3mmの垂直に立つ小管の中に室温で7日間放置した。この期間の後に帰納法により、垂直に立つ液柱に飽和磁化 M_s の勾配が作られたかどうかを試験した。液柱の上部において飽和磁化 M_s の減少がそして液中の下部において飽和磁化 M_s の増加が生じたならば、これは当該超常磁性液体内において、沈降に伴な

つて製造された磁性および無磁性超常磁性液体は次にあげるような分野への応用にすぐれて通している。すなわち、電波截止(特にコンピュータおよび真空技術における)、電気技術における拡声器とステッピングモーターの制動、鉱石または金属のような固体の比重分別(特に採鉱または化学工業における)、作用物質のマイクロカプセル化(特に医薬または植物保護における)、石油汚染の除去、エネルギー変換一般、液晶表示器、磁気バルブ(特に高真空および超高真空技術における)、または燃料補給(特に宇宙技術における)、微細技術(特に医薬、生化学、微生物学または生物工学における)などの分野である。

実施例

実施例および比較実験において超常磁性固体微粒子ならびに超常磁性液体の飽和磁化 M_s (nTm/g)は160kA/mの強さの磁場において製造の後すぐに測定された。いろいろな方法によつたが、同じ量の同じ原料から出発して調製したものでありかつそれから沈降性の固体微粒子が遠心分離して除か

て、不可逆変化の起つたこと、すなわち、当該超常磁性液体が不安定であつたことを示す。不安定の程度は帰納法によつて測られる関数「飽和磁化 $M_s = 1$ (液柱における測定点の高さ)」に基づいて評価され、そして

- 1 沈降なし - 安定
- 2 僅少の、どうにか検出できる沈降
- 3 僅少の、しかし明白に検出できる沈降
- 4 強い沈降
- 5 實際上完全な沈降

により採点された。

超常磁性液体の粘度($mPa \cdot s$)は回転粘度計を使用して測定された。

実施例1~7

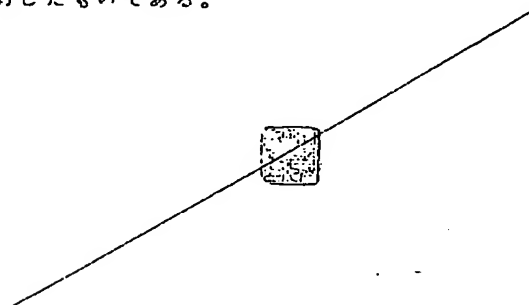
本発明の超常磁性微粒子1の製造、一般的製造要領

金属塩化物を所望の組合せにより所望のモル比で水に溶解した。この溶液を不活性ガスの下に準備されたほぼ化学量論量のカセイソーダ水溶液に速やかに加えた。その懸濁液の組成と大きさの固

体微粒子1が形成された。その微粒子と水性媒体から成る反応混合物を塩酸を添加することによりpH 11に調整してから、その反応混合物を30分間室温に放置した。その後反応混合物を中和した。そこに存在する固体微粒子1を濾過して水性媒体より分離し、数回水で洗ってから、真空中で120℃で乾燥させた。

第1表は金属塩溶液の組成と本発明による超常磁性固体微粒子1に関する情報を与えるものである。

第2表は固体微粒子1に求められた測定値を要約したものである。



第2表

本発明の固体微粒子1の飽和磁化 M_s とBETによる内部表面積

実施例 番号	飽和磁化 M_s (mTm/g)	内部表面積 (m^2/g)
1	68	89
2	72	92
3	70	100
4	66	64
5	67	116
6	75	67
7	75	84

比較実験 A

技術の現状の超常磁性固体微粒子の製造、製造要領

実施例1～7において示された一般的製造要領に従って超常磁性磁鉄鉱微粒子(Fe_3O_4)が調製された。その誘比率 q は0.36であつた。その超常磁性磁鉄鉱微粒子は54 mTm/g の飽和磁化 M_s と104 m^2/g のBETによる内部表面積を示した。

比較実験 B

第1表
金属イオンのモル比として示された金属塩溶液の組成およびそれより生成した超常磁性固体微粒子1の組成

実施例 番号	Co^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	固体微粒子1の組成 (Fe^{2+} と Fe^{3+} のモル比)
1	-	-	0.5	0.2	0.8	1.5	$\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_{3.9}$
2	-	-	0.2	0.3	0.8	1.7	$\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{3.7}$
3	-	-	0.1	0.1	0.8	2.0	$\text{Mn}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_{3.8}$
4	-	-	0.48	0.12	1.2	1.2	$\text{Mn}_{0.48}\text{Zn}_{0.12}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_{3.96}$
5	-	-	0.2	0.3	0.5	2.0	$\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$
6	0.1	-	0.2	0.2	0.7	1.8	$\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{3.7}$
7	-	0.1	0.2	0.2	0.7	1.8	$\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{3.96}$

超常磁性マンガン-亜鉛-鉄-フェライト微粒子の製造(その組成は技術の現状の超常磁性微粒子の組成に相当する)、製造要領

実施例1～7において示された一般的製造要領に従って超常磁性マンガン-亜鉛-鉄-フェライト微粒子を製造した。その際沈殿前の金属塩溶液中の金属イオンのモル比は次の通りであり、

$$\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}^{2+}:\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=0.5:0.5:0.6:1.4$$

そして q は0.36であつた。その結果組成 $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の本発明に適合しない超常磁性固体微粒子が生成した。この組成は技術の現状の超常磁性マンガン-亜鉛-鉄-フェライトの組成に相当した。後者においては周知のように飽和磁化 M_s の最大値が到達される。それに対して超常磁性の $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の固体微粒子は94 m^2/g の内部表面積においてただ50 mTm/g の飽和磁化 M_s を示した。この値は明らかに本発明の超常磁性固体微粒子1のそれより低い。

実施例8～11

本発明の超常磁性固体微粒子1より本発明の無磁

性超常磁性液体の製造、一般的製造要領

実施例1～7に記載された一般的製造要領に従って得られた固体微粒子から成る厚つたフィルターケーキを水の中に懸濁させた。この懸濁液にオレイン酸ナトリウムの水溶液を加えた。その際オレイン酸ナトリウムの量は固体微粒子1の被覆のため少なくとも十分であるように選ばれた。

この被覆した固体微粒子1の水中分散液に、既に存在する水性媒体の容量部と少なくとも丁度等容量部の石油エーテルを加えた。かくして生成した2液相より成る混合物をよく混合した。その後石油エーテル中へ界面活性剤で被覆した超常磁性固体微粒子は転移した。その後2液相が再び完全に分離してしまうまでの間その混合物を放置した。固体を含まない水性媒体を次に分離して捨てた。

被覆した固体微粒子を今度は、前からある石油エーテルの容量部と少なくとも等容量部のメタノールを2回加えることによりその石油エーテル中の分散液から凝集させ、そして毎回石油エーテル/メタノール媒体の分離の後等容量部の新しい

石油エーテル中に分散させた。

次に、超常磁性液体中に所望の被覆固体微粒子1の含量に相当するような重量部の高沸点の無極性液体を添加し、それから石油エーテルを蒸留により除いた。

第3表は出発原料および製造された本発明の超常磁性液体の組成に関する情報を与える。

第4表は前記液体について求められた測定値を要約している。



第3表
本発明の固体微粒子1から成る本発明の超常磁性液体の製造

実施例番号	固体微粒子の出所	出発原料 無極性液体 化学的性質	物理的特性	超常磁性液体: 重量部固体微 粒子1
8	実施例2	アムキル芳香族 + 水素化ポリα-オレフィン	密度(20℃): 0.87 g/cm ³ 粘度(40℃): 78 mPa·s	32
9	実施例2	ポリイソブチレン	密度(20℃): 0.89 g/cm ³ 粘度(20℃): 118 mPa·s 沸点範囲: 290~390℃ 質量平均分子量: 320	31
10	実施例6	脂肪族炭化水素	密度(20℃): 0.78 g/cm ³ 粘度(25℃): 2 mPa·s 沸点範囲: 204~247℃	37.3
11	実施例7			44.6

。: 低い方の温度で5%の油が凝集され、高い方の温度で95%の油が凝集される(常圧において)。

第4表

本発明の超常磁性液体の飽和磁化 M_s と M_s /重量部
粒子1の重量%

実施例 番号	M_s (nTm/g)	M_s /重量部 (nTm/g・重量%)
8	26	0.81
9	24	0.77
10	29	0.78
11	35	0.78

実施例12～15

本発明の無極性超常磁性液体の対応する本発明の方法による製造、製造要領

毎回 25.46 g の $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 、11.69 g の $ZnCl_2$ 、68.2 g の $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ および 197.06 g の $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ を 400 mL の水に溶解し、同じ4例の溶液を調製した。これらの溶液を窒素の下でそれぞれ 400 mL の 8N カセイソーダ液に加えた。それら4例の反応混合物を窒素の下でさらにカセイソーダを添加することにより pH 11 に調整し、30分間放置してから、塩酸で中和した。4例の反応混合物中に存在する固体微粒子1を窒素の下で磁場をかけて沈降

させ、その後水性媒体をデカンテーションして除き、さらに固体微粒子1を懸濁下で水により抽出して、洗水が中性に反応しかつその中に陰イオンが検出されなくなるまでそれを洗った。

すべて4例の試料は本発明の組成 $M_{0.3}Zn_{0.2}Fe_{2.5}O_4$ であることを示した。

前記4例の試料を窒素下にそれぞれ800 mlの水の中に懸濁させ、次いでこれらの懸濁液にそれぞれ25 gのオレイン酸の500 mlカセイソーダ液中溶液(pH 11)を加えた。その結果生じた混合物を窒素下でpH 11に調整し、80℃で30分間攪拌し、それから室温まで冷却させた。

かくして得られた分散液から被覆固体微粒子1をそれぞれ1500 mlのメタノールを添加することにより凝集させ、その水/メタノール媒体から分離し、メタノールで洗浄し、乾燥させ、それからそれぞれ1500 mlの石油エーテル中に再分散させた。

このようにして得られた分散液から被覆固体微粒子1をそれぞれ300 mlのメタノールを添加することにより凝集させ、その石油エーテル/メタノール

媒体から分離し、乾燥させ、それからそれぞれ1500 mlの石油エーテル中に再分散させた。

これら4例の分散液から沈降性の固体微粒子を遠心分離により除いた。

次にこれら4分散液にそれぞれ318.33 gずつ名1種の高沸点無極性液体を添加した。その際その量はそれぞれ石油エーテルを含まない超常磁性液体の30重量部の理論固体含有量に関係づけられた。

その後石油エーテルを真空蒸発により分散液から除去して、その後4種の高沸点の無極性液体媒体に基づく超常磁性液体が生成し、それらを再び遠心分離にかけた。

高沸点の無極性液体として用いられたものは次の通りである。

実施例12:

アルキル芳香族と水素化ポリ α -オレフィンから成る油; 物理的特性、

密度(20℃): 0.869 g cm⁻³, 粘度(40℃): 28 mPa s.

実施例13:

水素化ポリ α -オレフィン油; 物理的特性、

密度(20℃): 0.829 g cm⁻³, 粘度(40℃): 15 mPa s.

実施例14:

モノアルキルベンゼン; 物理的特性、

沸点範囲約120℃(0.047ミリバール)、密度(20℃): 0.89

実施例15:

ポリイソブチレン油; 物理的特性、

密度(20℃): 0.839 g cm⁻³, 粘度(20℃): 118 mPa s.

沸点範囲(常圧): 290(5%の油が蒸発される) - 390℃(95%の油が蒸発される)、質量平均分子量: 320

第5表は固体微粒子1の収率、本発明の超常磁性液体の飽和磁化 M_s ならびにその粘度と安定度について情報を与える。

第5表 実施例12~15、実験結果						
実施例番号	固体微粒子1の収率(%)	超常磁性液体の飽和磁化 M_s (emu/g)	粘度(mPa s)			安定度(貯点)
			20℃	40℃	80℃	
12	>95	29	210	69	13	1
13	>95	29	76	33	11	1
14	>90	19	18	9	4	1
15	>95	26	38	17	6	1

実施例16a~16f

公知の無極性超常磁性液体の対応する本発明の方法による製造、製造要領

実施例12~15に示された製造要領に従ってアニオン界面活性剤により被覆した超常磁性磁鉄鉱微粒子と水性媒体から成る分散液を195 gのFeCl₂·6H₂Oと103 gのFeCl₂·4H₂Oから製造した。

それから該当する磁鉄鉱微粒子をメタノール(1000 ml)の添加により凝集させ、前記のように石油エーテル(1000 ml)中に再分散させ、新たにメタノール(1000 ml)により凝集させ、次に再び石油エーテル(1000 ml)中に再分散させた。

次にかくして得られた分散液を遠心分離してから、6つの等しい部分に分割した。

これらの部分にそれぞれ石油エーテルを含まない超常磁性液体の理論的固体含有量の37.5重量部に関係づけられた量のいろいろな高沸点無極性液体(20.6 g)を加えた。その際次のものが使用された。

実施例16a:

ポリイソブチレン油；物理的特性、

密度 (20℃) : 0.83 g cm^{-3} 、粘度 (20℃) : $118 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、
 沸点範囲 (常圧) : 290 (5%の油が蒸発される) - 390℃ (95%の油が蒸発される)、質量平均分子重 : 320

実施例 16b :

アルキル芳香族油；物理的特性、

密度 (20℃) : 0.87 g cm^{-3} 、粘度 (40℃) : $36 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、

実施例 16c :

アルキル芳香族油；物理的特性、

密度 (20℃) : 0.86 g cm^{-3} 、粘度 (40℃) : $37 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、
 沸点範囲 (常圧) : 345 (5%の油が蒸発される) - 385 (95%の油が蒸発される)

実施例 16d :

モノアルキルベンゼン油；物理的特性、

密度 (20℃) : 0.83 g cm^{-3} 、沸点 : 145℃ (0.2 mmHg)

実施例 16e :

水素化ポリ α -オレフィン油；物理的特性、

密度 (20℃) : 0.82 g cm^{-3} 、粘度 (40℃) : $14 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、

実施例 16f :

アルキル芳香族と水素化ポリ α -オレフィンから成る油；物理的特性、

密度 (20℃) : 0.87 g cm^{-3} 、粘度 (40℃) : $28 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、

これらのかくして得られた6種の分散液から石油エーテルを真空蒸発により分離した。その後、高沸点の無極性液体媒体に基づく超常磁性液体が得られた。

これらは別々に遠心分離され、次いで超常磁性磁鉄鉱微粒子の収率が全部で82.6%まで確かめられた。

第6表は超常磁性液体の飽和磁化 M_s と安定度 α について求められた値を要約している。第6表からの実施例 16a ~ 16f の値は第7表からの比較実験 Ca ~ Ce の対応する値と次のようにして直接比較することができる。すなわち、16a と Ca、16b と Cb、16c と Cc、16d と Cd および 16e と Ce。



第6表

実施例 16a ~ 16f、実験結果

実施例 番号	飽和磁化 M_s (nTm/g)	安定度 (評点)
16a	25	1
16b	30	2
16c	30	2
16d	23	2
16e	25	2
16f	29	2

比較実験 Ca ~ Ce

技術の現状の方法による公知の超常磁性液体の製造、製造要領

実施例 16a ~ 16f に示された製造要領に従ってアニオン界面活性剤により被覆した超常磁性磁鉄鉱微粒子と水性媒体から分散液を製造した。

この分散液から当該磁鉄鉱微粒子を直接 1000ml の石油エーテルに転移させるため、その石油エーテルを水性分散液に注入し、その結果生ずる2液相から成る混合物をよく混合した。相分離の後、水性媒体を捨てた。

かくして生成する被覆磁鉄鉱微粒子と石油エーテルから成る分散液を遠心分離してから、5つの等しい部分に分割した。これら5つの分割分をそれぞれ26.6gのそれぞれ実施例 16a ~ 16f に示された油を加え、そして石油エーテルをそこから分離してから、その結果生じる超常磁性液体を別々に遠心分離した。

超常磁性磁鉄鉱の収率は全体として72%であった。

第7表は超常磁性液体の飽和磁化と安定度について得られた値を要約している。第7表による比較実験 Ca ~ Ce の値を第6表による実施例 16a ~ 16f の対応する値と次のように直接比較することができる。すなわち、Ca と 16a、Cb と 16b、Cc と 16c および Ce と 16e。

第7表 比較実験 Ca ~ Ce、実験結果

比較実験	飽和磁化 M_s (nTm/g)	安定度 (評点)
Ca	21	2
Cb	12	3
Cc	11	3
Cd	4	4
Ce	3	4

実施例 17 ~ 21

対応する本発明の方法による公知の無磁性超常磁性液体の製造、製造要領

実施例 16a ~ 16f に示された製造要領に従つて 5 例のコロイド状分散液をアニオン界面活性剤で被覆した超常磁性磁鉄鉱微粒子により水性媒体中に調製した。

これらの水性分散液から相当する磁鉄鉱微粒子を比較実験 C_a ~ C_b に示された方法に従つてそれぞれ 3000 ml の石油エーテル中へ転移させた。

相分離の後に得られる、対応する磁鉄鉱と石油エーテルから成る分散液をそれぞれ毎回 1000 ml のカセイソーダ液 (pH 12) で 3 回洗つた。

これらの各分散液を 500 ml ずつの水で、洗い水が中性に反応しかつ硝酸銀により塩素イオンがその中にもはや検出されなくなるまで洗い続けた。

5 例の洗浄済みの分散液をそれぞれ遠心分離し、次にそれぞれ 223.1 g ずつそれぞれ 1 種の油を加えた。その際上記の量は、その超常磁性液体の理論の固体含有量 30 重量% に当てはめられた。コロイ

ド状分散液から石油エーテルを分離した後に 5 種の超常磁性液体が結果として得られ、それらは別々に遠心分離された。

次の油が使用された。

実施例 17 :

ポリイソブチレン油 ; 物理的特性、

密度 (20 °C) : 0.83 g/cm³、粘度 (20 °C) : 118 mPa·s、沸点 (常圧) : 290 (5 % の油が蒸発される) - 390 °C (95 % の油が蒸発される)、質量平均分子量 : 320

実施例 18 :

鉱油 (水素化分解油) ; 物理的特性、

密度 (20 °C) : 0.8 g/cm³、粘度 (40 °C) : 18 mPa·s、沸点 (常圧) : 360 (5 % の油が蒸発される) - 520 °C (95 % の油が蒸発される)

実施例 19 :

水素化ポリα-オレフィン油 ; 物理的特性、

密度 (20 °C) : 0.82 g/cm³、粘度 (40 °C) : 14 mPa·s

実施例 20 :

比較実験 D ~ H

技術の現状の方法による公知の超常磁性液体の製造、製造要領

比較実験 C_a ~ C_e に示された製造要領に従つてアニオン界面活性剤により石油エーテル中に 5 例の分散液を調製した。

これら 5 例の分散液にそれぞれ 223.1 g の、実施例 17 ~ 21 に挙げられた油の各 1 種を添加し、その後石油エーテルを分散液から分離した。

かくして得られる超常磁性液体は別々に遠心分離された。

第 9 表は超常磁性液体の飽和磁化 M_s、安定度および粘度について求められた値を要約している。第 9 表による比較実験 D ~ H の値は第 8 表による実施例 17 ~ 21 の値と次のようにして直接に比較することができる。すなわち、D と 17、E と 16、F と 19、G と 20 および H と 21。

アルキル芳香族と水素化ポリα-オレフィン油から成る油 ; 物理的特性、

密度 (20 °C) : 0.87 g/cm³、粘度 (40 °C) : 26 mPa·s

実施例 21 :

アルキル芳香族油 ; 物理的特性、

密度 (20 °C) : 0.87 g/cm³、粘度 (40 °C) : 87 mPa·s、沸点 (常圧) : 360 (5 % の油が蒸発される) - 390 °C (95 % の油が蒸発される)。

第 8 表による実施例 17 ~ 21 の値は第 9 表による比較実験 D ~ H の値と次のようにして比較することができる。すなわち、17 と D、18 と E、19 と F、20 と G および 21 と H。

第 8 表 実施例 17 ~ 21、実験結果

実施例 番号	飽和磁化 M _s (nm ³ /g)	粘 度 (mPa·s)			安定度 (評点)
		20 °C	40 °C	80 °C	
17	24	86	32	9	1
18	8	34	16	6	1
19	20	70	30	19	1
20	23	214	67	14	1
21	21	486	118	19	1

第 9 表 比較実験 D～H、実験結果

比較 実験	飽和磁化 M_s (mTm/g)	粘 度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)			安定度 (評点)
		20℃	40℃	80℃	
D	18	56	21	6	3
E	3	47	21	7	5
F	10	45	20	7	4
G	15	119	38	9	4
H	12	251	26	13	4

実施例 22

対応する本発明の方法による公知の無磁性超常磁性液体の製造、

製造要領

実施例 16a～16f に示された製造要領に従つてアニオン界面活性剤で被覆した超常磁性磁鉄鉱微粒子により石油エーテル中に分散液を調製した。

この分散液を実施例 17～21 に示された製造要領に従つて 250 ml のカセイソーダ液 (pH 11) により 3 回抽出してから、250 ml ずつの水で 3 回洗い、遠心分離し、213.5 g のポリイソブチレン油 (その物理的特性について実施例 9、15、16a ま

されたアニオン界面活性剤で被覆した超常磁性磁鉄鉱粒子の石油エーテル中分散液を、エタノールまたはアセトンのような技術の現状の液体により凝集させてから再び加工する実験を行なつた。

しかしすべての場合において石油エーテル中に凝集された超常磁性磁鉄鉱微粒子を再分散することは僅少量においてのみ可能であつた。そのほかこの方法においては、余りに多くの沈降性固体微粒子が生成した結果、超常磁性固体微粒子の収率が余りに少くなるので、実験を中止しなければならなくなつた。

実施例 22～28

対応する本発明の方法による本発明の磁性超常磁性液体の製造、

製造要領

実施例 1～7 に示された一般的製造要領に従つて、次の組成



の本発明の固体微粒子 1 の 7 つの試料がそれぞれ 147.1 g の $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 68.2 g の $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

または 17 を参照されたい) を加えた。その際この油の量は超常磁性液体の理論的固体含有量 30 重量% に当てはめられた。

石油エーテルを除去した後結果として得られる超常磁性液体を再び遠心分離した。その後で液体の飽和磁化 M_s は 21 mTm/g およびその粘度は 20℃ において 63, 40℃ において 24, そして 80℃ において 7 各 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることが測定された。この超常磁性液体は安定であつた (評点 1)。

比較実験 I と J

技術の現状の凝集法による公知の無磁性超常磁性液体を製造する実験、要領

比較実験 I においては実施例 16a～16f において示された実験要領に従つて製造されかつ分割された、アニオン界面活性剤で被覆した磁鉄鉱微粒子と水性媒体から成る分散液を、エタノールまたはアセトンのような技術の現状の液体により凝集させてから再び加工する実験を行なつた。

比較実験 J においては、比較実験 Ca～Cc において示された実験要領に従つて製造されかつ分割

25.5 g の $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および 11.7 g の ZnCl_2 から調製された。試料の乾燥重量はそれぞれ 100 g であつた。

7 つの試料のそれぞれを室温下に、200 ml の水、20 または 30 g のエトキシ化 ($\rho = 3 \sim 5$) ω -フェニルノニルアルコールのリン酸モノエステルおよび 400 ml の酢酸シクロヘキシルエステルから成る混合物中に再分散させた。

その結果得られる、固体微粒子 1 と磁性液体 1 から成る 7 つの分散液を 30 分間 160℃ で攪拌した。冷却の後分散液を遠心分離して、存在する沈降性固体微粒子を分離し、そしてこれらの分散液中の固体微粒子 1 の収率を測定した。

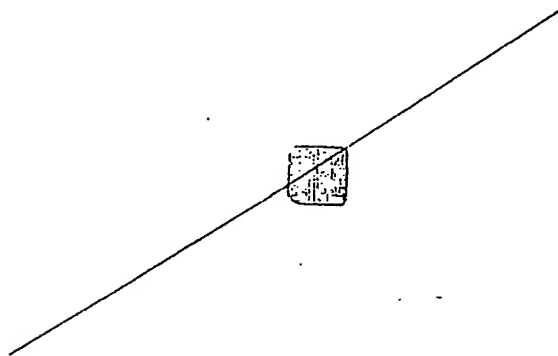
次に磁性超常磁性液体における所望の固体微粒子 1 含有量に対応する大きさの重量部の磁性液体 2 を添加してから、磁性液体 1 を真空蒸留で除去した。

かくして得られた磁性超常磁性液体からそれ以上の沈降性固体微粒子はもはや遠心分離されなかつた。

第10表は使用された材料の種類と量、固体微粒子1の収率、および磁性超常磁性液体につき求められた測定値についての情報を与える。

第10表の実施例は第11表の実施例と次のようにして直接に比較することができる。すなわち、22と29、23と30、24と31、25と32および27と33。

その比較は、本発明の固体微粒子1と本発明の方法により、特に有利な特性を有する磁性超常磁性液体が得られることを示す。



第10表 実施例22～28：材料と実験結果

実施例 番号	磁性 エステル (g)	磁性超常磁性液体 中の固体微粒子 1の収率 (%)	固体微粒子 1の重量 (%)	磁性超常磁性液体 の重量 (%)	飽和磁化 (mTm/g)	粘度 20℃ (cP)	安定度 (ポイント)
22	20	70.5	37.5	フタル酸ジイソ ンルエステル	24	-	1
23	30	80	37.5	アジピン酸ジニ ルエステル	22.5	44.1	1
24	30	80.2	37.5	アジピン酸ジイ ソルエステル	23	59.4	1
25	30	79.8	44.4	アジピン酸ジイ ソルエステル	26.7	75.4	1
26	30	79.5	54.4	アジピン酸ジイ ソルエステル	31	121	1-2
27	30	81	37.5	フタル酸ジイソ ンルエステル	25.3	262	1
28	30	80.5	54.4	フタル酸ジイソ ンルエステル	33.6	500	1-2

実施例29～33

対応する本発明の方法による公知の磁性超常磁性液体の製造。

製造要領

実施例22～25と実施例27が繰返されたが、これらの場合に固体微粒子1の代わりに公知の、それぞれ197.1 gの $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および103.4 gの $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ から製造された、超常磁性固体微粒子(Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の混相)が用いられた。

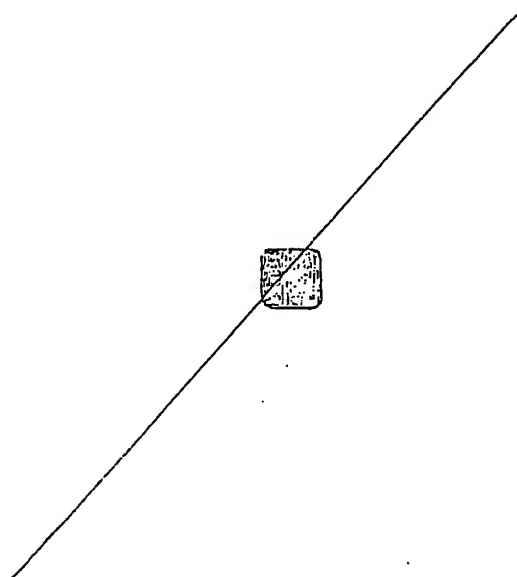
第11表は使用された材料の種類と量、固体微粒子の収率および磁性超常磁性液体について求められた測定値についての情報を与える。

第11表の実施例は第10表の実施例と次のようにして直接に比較することができる。すなわち、29と22、30と23、31と24、32と25および33と27。

その比較は再び、本発明の固体微粒子1が公知のものにまさって特別の利益を証明することを示す。

そのほか実施例29～33は、本発明の方法はまた

公知の固体微粒子を製造するときにも、良好な応用技術上の特性を有する磁性超常磁性液体を提供することを証明する。



第11表 実施例29~33:材料と実験結果

実施例 番号	磁性リン酸 エステル (%)	磁性液体1中 の固体微粒子 1の取量 (g)	磁性超常磁性液体 固体微粒子 1の取量 (g)	磁性液体2 (g)	飽和磁化 ($\sigma T_m/g$)	粘度 20℃ (mpa.s)	安定度 20℃ (評点)
29	20	66	37.5	フタル酸ジイソデ シルエステル	23	-	1
30	30	33	37.5	アジピン酸ジノニ ルエステル	16	57	1
31	30	35	37.5	アジピン酸ジイソ デシルエステル	17.7	75	1
32	30	34	44.4	アジピン酸ジイソ デシルエステル	20	99	2
33	30	36	37.5	フタル酸ジイソ デシルエステル	19.6	348	1-2

降性固体微粒子を含んでいた。この微粒子を遠心分離したところ、それにより磁性超常磁性液体中の超常磁性固体微粒子の割合は23.5重量%に落ちた。しかしこの低濃度になつた超常磁性液体でさえも安定でなくて、著しい沈降を示した(評点3~4)。

代理人 井堀士 田 代 森 浩

比較実験K

技術の現状のある方法(米国特許第4,430,239号)による公知の磁性超常磁性液体の製造

米国特許第4,230,239号明細書の実施例1に記載された製造要領に従つて約100gの超常磁性磁鉄鉱を調製してから、313gのエトキシ化($\rho = 3 \sim 5$)ω-フェニルノニルアルコールの酸性リン酸エステルと3130mlの水の中に分散させた。

この分散液に3000mlのアセトンを加し、それにより被覆した超常磁性磁鉄鉱微粒子を収集させた。収集した微粒子を水/アセトン混合物から分離してから、6000mlのアセトンで洗った。

洗浄して湿つた微粒子を250mlのアセライン酸ジ(2-エチルヘキシル)エステル中に再分散させた。その後残りの水のアセトンを蒸留して除いた。

その結果、超常磁性固体微粒子含有量33重量%の磁性超常磁性液体が得られた。この液体は飽和磁化39 $\sigma T_m/g$ および20℃における粘度140mpa.sを示した。しかしその液体はまだ比較的多量の沈

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.